

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

[Translation from German]

[Offenlegungsschrift 30 42 804 A1]

Title: Method for processing polyurethanes, polyurethane wastes

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3042804 A1

⑤ Int. Cl. 3:
C08J 11/04

⑳ Aktenzeichen:
㉑ Anmeldetag:
㉒ Offenlegungstag:

P 30 42 804.7-43
13. 11. 80
13. 5. 82

Behördeneigentum

⑦ Anmelder:
Prajsnar, Bronislaw, Prof. Dr., 5100 Aachen, DE

⑧ Erfinder:
gleich Anmelder

DE 3042804 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Verfahren zur Aufbereitung von Polyurethanen, Polyurethanabfällen

DE 3042804 A1

COPY

13.11.80 3042804

Prof. Dr. Bronislaw Prajmar
Hans-Böckler Allee 83
5100 Aachen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Polyurethanen, Polyurethanabfällen und Ausschussteilen aus Polyurethanen durch chemischen Abbau mittels Erwärmen dieser Materialien auf Temperaturen zwischen etwa 140° und 220°C in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren mit Polyolen und/oder Esterkomponenten in einer ersten Stufe und nachfolgende Umwandlung der niedermolekularen Abbauprodukte in makromolekulare Produkte mit Hilfe von Polykondensationsreaktionen und/oder Polymerisationsreaktionen und/oder Polyadditionsreaktionen mit oder ohne Zugabe von weiteren Komponenten in einer zweiten Stufe, dadurch gekennzeichnet, daß man den genannten Abbau auf dem Weg einer Alkoholyse vornimmt und als Alkoholysemittel in der ersten Stufe
 - a) Ester aus Di- bzw. Polyolen und trocknenden und nicht-trocknenden, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren natürlicher oder synthetischer Herkunft, die mit aromatischen oder aliphatischen Polycarbonsäuren gesättigter oder ungesättigter Natur bzw. deren Derivaten modifiziert sein können, oder
 - b) Ester, die aus trocknenden oder nichttrocknenden Ölen oder Fetten natürlicher Herkunft durch Umesterung mit Polyolen in der Wärme hergestellt worden sind und durch Umsetzung mit aromatischen, ungesättigten oder aliphatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden modifiziert sein können, oder
 - c) oligomere oder hochmolekulare Ester aus Polyolen und aromatischen Polycarbonsäuren und/oder ungesättigten aliphatischen Polycarbonsäuren, die auch in Form von bei der üblichen Polyesterherstellung anfallenden Abfallprodukten vorliegen können, die mit Polyolen bei erhöhter Temperatur partiell alkoholysiert worden sind, verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die trocknenden oder nichttrocknenden Öle, aus denen die Alko-

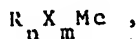
COPY

BAD ORIGINAL

lyscmittel aufgebaut sind, vorzugsweise aus Sojaöl, Leinöl, Ricinusöl, Holzöl, Ricinenöl, Saffloröl, Tungöl oder Tallöl und die zum gleichen Zweck verwendeten Fettsäuren natürlicher Herkunft vorzugsweise aus Sojafettsäure oder Ricinenfettsäure bestehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die darin erwähnten oligomeren oder hochmolekularen Ester, aus denen die Alkoholysemittel aufgebaut sind, vorzugsweise aus Estern der Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phtalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure oder Maleinsäure bestehen, während die Polyolkomponente dieser Ester aus Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,3- Propandiol, Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Penta- oder Dipentaerythrit besteht.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren, die beim chemischen Abbau der Polyurethane mitverwendet werden, aus Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R für einen organischen Rest steht, der über der Kohlenstoffatome an das Metall gebunden ist, X einen anorganischen oder organischen Rest bedeutet, n und m Zahlen zwischen 0 und 4 darstellen und Me ein Metall mit einer Atomnummer zwischen 12 und 83 bedeutet, oder aus einem Metallhydroxid der Formel $\text{Me}(\text{OH})_n$, in der Me ein Metall mit einer Atomnummer zwischen 3 und 56 und n eine Zahl zwischen 1 und 3 bedeuten, oder aus einem Amin der Formel $(\text{R}_3\text{N})_m$ in der R für einen organischen Rest steht, oder aus Kombination dieser Verbindungen bestehen.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abbaureaktion der Polyurethane in einem Reaktor durchgeführt wird, in dem der Polyurethan-Schaumstoff in einer Neutralgasatmosphäre mit Hilfe eines Preßvorgangs in die flüssige Reaktionsmischung eingearbeitet wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholyseprodukte, die aus den Polyurethanabfällen mittels der Behandlung gemäß Stufe 1 erhalten worden sind, in hochmolekulare Kunstharze bzw. Kunststoffe gemäß Stufe 2 dadurch überführt werden, daß man

- a) Alkoholyseprodukte mit einer Säurezahl von über 20 und einer Hydroxylzahl von über 50 bei etwa 170° bis 200°C so lange weiter erhitzt, bis unter Umsetzung der noch vorhandenen funktionellen Gruppen, vornehmlich der Hydroxyl- und Carboxylgruppen miteinander, ein Produkt mit der gewünschten Viskosität und einer Säurezahl von unter 10 entstanden ist,
oder daß man
- b) die Alkoholyseprodukte nach Zusatz von Polycarbonsäuren oder deren Derivaten, vorzugsweise von Isophthalsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Addukten von Maleinsäure und ungesättigten Fettsäuren oder Kolophonium, Terephthalsäure und/oder ungesättigten bzw. gesättigten Fettsäuren, auf etwa 170° bis 200°C solange erhitzt, bis ein Produkt mit der gewünschten Säurezahl und Viskosität entstanden ist, wobei das Erhitzen nach Zusatz von Phthalsäure oder dessen Anhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tri- und Pyromellithsäureanhydrid und anderen Polycarbonsäureanhydriden auch erfolgen kann, wenn die Alkoholyseprodukte vorher mit einer geeigneten Menge der ungesättigten bzw. gesättigten Fettsäure bis zu einer Säurezahl unter 10 umgesetzt worden sind,
oder man
- c) die Alkoholyseprodukte mit den Methyl- bzw. Äthylestern der unter b) genannten Polycarbonsäuren, gegebenenfalls zusammen mit dem Methyl- bzw. Äthylester der Fettsäuren, so lange auf etwa 140° bis 200°C erhitzt, bis ein Produkt der gewünschten Viskosität und Säurezahl entstanden ist,
oder daß man
- d) das Alkoholyseprodukt mit oder ohne Zugabe der Polycarbonsäuren und/ oder der ungesättigten bzw. gesättigten Fettsäuren so lange bei 170° bis 200°C erhitzt, bis ein Kunstharz der erwünschten Viskosität und mit einer Säurezahl von über 20, das nach Lösung in Butylglykol, Äthylglykol oder in ähnlichen Lösungsmitteln und Neutralisation mit Triäthylamin, Diäthanolamin oder mit einem anderem Amin, wasserverdünnbar ist, entstanden ist, oder daß man
- e) die Alkoholyseprodukte mit Epoxyverbindungen und gegebenenfalls Polycarbonsäuren solange auf etwa 140° bis 200°C erhitzt, bis ein Produkt mit der gewünschten Säurezahl und einer Schmelztemperatur von über 70°C entstanden ist,

oder daß man

- f) die nach den Arbeitsweisen a) bis d) entstandenen Kunststoffprodukte mit niedriger Viskosität, die Reste der ungesättigten Fettsäuren und/oder ungesättigten Polycarbon-säuren enthalten, nach Zusatz von copolymerisierbaren monomeren Verbindungen, wie Styrol und/oder Vinyltoluol, Acrylsäure und deren Ester, Methacrylsäure und deren Ester Acrylamid, Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat oder deren Lösungen, gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel, in Gegenwart von Polymerisationskatalysatoren solange auf 100°C bis 150°C erhitzt, bis ein Produkt der gewünschten Viskosität entstanden ist, oder daß man
 - g) die nach den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten Alkoholyseprodukte nach dem Zusatz von monomeren copolymerisierbaren Verbindungen, wie Styrol und/oder Vinyltoluol, Acrylsäure und ihre Ester, Methacrylsäure und ihre Ester, Acrylsäureamid, Maleinsäureanhydrid, Allylalkohol, Vinylacetat oder ihrer Lösungen, Polyisocyanaten, wie Isophorondiisocyanat, Toluyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Triphenylmethandiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Trimethylhexamethyldiisocyanat u.a. sowie aus solchen Polyisocyanaten und Polyolen hergestellte Prepolymere, in Anwesenheit von geeigneten Polymerisationskatalysatoren, Emulgatoren, Stabilisatoren und Porenregulatoren, unter Zugabe von entsprechender Menge von Wasser oder niedrigsiedender neutraler Stoffe in zelluläre Kunststoffe umgewandelt
7. Verwendung der nach Anspruch 6 hergestellten Kunststoffe und Kunstharze zur Herstellung von
- a) lufttrocknenden Lacken oder Einbrennlacken nach Einarbeitung von geeigneten Trocknern oder von vernetzenden Polyisocyanaten, verkappten Polyisocyanaten, Melaminharzen, Harnstoffharzen oder Epoxydharzen und anderen Vernetzungsmitteln,
 - b) Klebstoffen,
 - c) Beschichtungsmassen in Kombination mit Teer, Bitumen, Asphalt oder ähnlichen Komponenten
 - d) Fußbodenbeschichtungen, Teppichbodenbeschichtungen oder Bautelementenbeschichtungen oder
 - e) Schaumstoffen mit gutem mechanischen und thermischen Eigenschaften.

Prof. Dr. Bronislaw Prajsnar
Hans- Böckler Allee 83
5100 Aachen

Verfahren zur Aufbereitung von Polyurethanen, Polyurethan- abfällen und Ausschußteilen aus Polyurethanen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Polyurethanen bzw. Ausschußteilen und Abfällen aus Polyurethanen durch chemischen Abbau und danachfolgende Umwandlung der erhaltenen Abbauprodukte in hochmolekulare Produkte, sowie die Anwendung der hierbei erhaltenen makromolekularen Stoffe.

Der Erfinder hat anhand von eingehenden Untersuchungen festgestellt, daß es möglich ist, die zelligen, wie auch thermoplastischen Polyurethanabfälle und/oder Altmaterialien aus den genannten Polyaddukten in Kunststoffe umzuwandeln, welche z.B. in Xylol oder in anderen Lösungsmitteln der Lackindustrie löslich sind und unter anderem als Bindemittel für die Anfertigung von Beschichtungen verwendet werden können. Selbstverständlich bestehen auch andere Anwendungsmöglichkeiten für die so aus den genannten Abbauprodukten hergestellten Kunstharze, z.B. als Klebstoffe, wie weiter unten näher erläutert wird.

Das Problem der Beseitigung und Wiederverwertung der Polyurethanabfälle und Altmaterialien gewinnt an Bedeutung im Hinblick auf die zunehmende Produktion an Polyurethanschaumstoffen und zwar sowohl im Hinblick auf die Vermeidung einer Umweltverschmutzung als auch vom wirtschaftlichen Standpunkt des Recyclings der Kunststoffe zwecks sparsamer Nutzung chemischer Rohstoffe.

Abfallprodukte, welche bei Schneidevorgängen von Polyurethanschaumstoffen in Form von Staub und Schaumstoffschnipseln anfallen, vor allem aber verbrauchte Schaumstoffe der Möbelindustrie, Autoindustrie usw. tragen als Polyurethan-Altmaterialien erheblich zur Umweltverschmutzung bei, da infolge der sehr geringen Schaumstoffdichte über Gebühr große Deponien benötigt werden.

Andererseits bedeuten nicht genutzte Polyurethan-Abfälle einen beträchtlichen wirtschaftlichen Verlust, weil diese Produkte auf der Basis teurer Polyisocyanate hergestellt werden.

Wenn bei Kunststoffabfällen, wie Polyäthylen, Polypropylen oder synthetischem Kautschuk in Form von Autoreifen ein Energiegewinn durch Verbrennung derartiger Produkte als wirtschaftliche Lösung des Problems unter Umständen toleriert werden kann, so bedeutet

die Verbrennung der Polyurethanabfälle den Verlust eines wertvollen und teuren chemischen Rohstoffes.

Aus diesem Grunde wurden verschiedene Versuche unternommen, um die Polyurethanabfälle in anderer Weise wiederverwenden zu können.

Als einfachste Lösung wird die Zugabe von Schaumstoffabfällen als Füllkörper für gemagerte Schaumstoffe bei der Herstellung von Plattenware oder von Formteilen für das Schäumen an Ort und Stelle praktiziert. Nach diesem Verfahren lassen sich aber nur begrenzte Mengen der Abfälle verwerten, weil sich sonst die Eigenschaften des so hergestellten Schaumstoffes verschlechtern.

Eine andere Möglichkeit der Wiederverwendung bietet die elastische Verklebung flockenförmiger Schaumstoffabfälle in Flockenverbundmaterial, das als Blockware oder als Formteil hergestellt werden kann. Dazu werden spezielle Kleber auf Polyurethanbasis verwendet, welche selbst während des Klebeprozesses aufschäumen können. Je nach Art und Menge des verwendeten Klebers und je nach der Kompression können die Härte und Dichte des Flockenverbundmaterials variiert werden, jedoch ist ein derartiges Produkt im allgemeinen nur begrenzt anwendbar.

Bei der Herstellung und Verarbeitung der Polyurethanelastomeren ist auch die Zugabe von kleinen Mengen der dabei anfallenden Abfälle praktiziert worden.

In einer Reihe von Veröffentlichungen wurde die Möglichkeit der Gewinnung wiederverwendbarer Produkte allein durch thermischen Abbau von Polyurethanabfällen offenbart.

Nach den Angaben in der US-PS 2 998 395 soll durch Verbrennung eines Polyurethans unter gesteuerten Bedingungen ein wiederverwendbarer Polyester-Polyolrückstand zu gewinnen sein.

Gemäß des PE-PS 1 048 695 können durch den thermischen Abbau von Polyurethanabfällen bei 350 - 450°C Produkte erhalten werden, welche zur Herstellung von Polyurethankunststoffen verwendbar sind.

Aus der JP-PS 58 177/75 ist weiter bekannt, daß durch Verbrennung von Polyurethanschaumstoff bei einem Sauerstoffgehalt 21% ein flüssiges Produkt erhalten wird.

Die JP-PS 02 879/74 beschreibt die Isolierung von Toluylendiamin und Polyol aus den 300°C- Pyrolyseprodukten der Polyurethanschaumstoffe.

Der Nachteil dieser Verfahren liegt darin, daß man nur einen

kleinen Teil der wertvollen Komponenten der Polyurethane durch thermischen Abbau zurückgewinnen kann, was auch verständlich ist, insbesondere bei Schaumstoffen. Derartige Systeme enthalten nicht nur Carbamatgruppen, sondern auch Harnstoffderivate, Amidgruppen, Estergruppen u.a. mit verschiedener thermischer Stabilität, was bei hohen Temperaturen zu unerwünschten Verharzungsprodukten führt.

Verschiedentlich werden Hydrolyseverfahren empfohlen, um aus Polyurethanen die monomeren Bausteine (Polyamine, Polyole und Polycarbonsäuren) in reiner Form wiederzugewinnen:

So werden gemäß der DE-OS 2 362 919 Polyurethanschaumstoffe durch Hydrolyse im Wirbelbett verarbeitet; wogegen nach der DE-OS 2 362 920 die Hydrolyse des Polyurethanschaumstoffes im rohrförmigen Reaktor durchgeführt wird. Aus der JP-PS 51.238/72 ist bekannt, daß nach der Hydrolyse der Polyurethan-Polyharnstoffpolymere mit 60%-iger Perchlorsäure 80% der Amine und 70% der Polyole gewonnen werden können.

Die JP-PS 110 495/95 und die US-PS 3 441 616 zeigen ferner Wege, die Hydrolyse der Polyurethane in Gegenwart von Alkalien durchzuführen.

Während der Hydrolyse der Polyurethane werden die wichtigsten Bindungen der Makromoleküle gespalten und es entstehen dabei die Bausteine in monomerer Form.

Der Vorteil der Verarbeitung der Polyurethanabfälle durch Hydrolyse liegt in der Möglichkeit, monomere Verbindungen in guter Ausbeute und in reiner Form wiedergewinnen zu können, was die genaue Steuerung der Eigenschaften der Polyurethane bei der Neuerstellung ermöglicht.

Die wesentlichen Nachteile all dieser Methoden sind hoher Energieaufwand, die Notwendigkeit der kostspieligen Verarbeitung der Polyamine zu Polyisocyanaten, der Polycarbonsäuren und Polyole zu Polyestern, wie auch die nicht immer einfache Trennung und Reinigung der Reaktionsprodukte, besonders nach der Hydrolyse von verschiedenen Typen von Polyurethanen.

Aus diesen Gründen gewinnt in der letzten Zeit die Verarbeitung der Polyurethanabfälle durch alkoholytischen Abbau an Interesse. Die stickstoffhaltigen Gruppierungen sollen dabei weitgehend beibehalten werden und in der Reaktionsmischung verbleiben. In

den meisten derartigen Arbeitsvorschlägen geht es darum, durch Erhitzen der Polyurethane mit Polyolen die zur Wiederherstellung der Schaumstoffe geeigneten Polyole zu gewinnen.

In der DE-OS 2 534 465 werden beispielsweise die wiederverwertbaren Polyole durch Erhitzen der Polyurethanschaumstoffabfälle mit Polyolen in Gegenwart eines halogenierten Esters der Phosphorsäure gewonnen. Dabei wird zwar die Trennung der stickstoffhaltigen Bestandteile von Polyolen erleichtert, gleichzeitig aber die Hauptmenge des organischen Stickstoffes entfernt.

Aus der DE-OS 2 238 109 entnimmt man ein Verfahren, Polyurethanschaumstoffe mit oder ohne Diäthanolamin auf ca. 210°C zu erhitzen und das Reaktionsprodukt erneut zur Herstellung eines Schaumstoffes zu verwenden.

Nach den Verfahrensweisen der US-PSen 2 937 151 und 3 300 417 werden Abfälle von Polyurethan-Kunst- oder Schaumstoffen durch Erhitzen in polymeren Materialien wie Polyolen, Polyalkylenätherglykolen, Polyestern und dgl., gegebenenfalls im Vakuum, in Gegenwart von Katalysatoren zumindest partiell "verflüssigt" und so Abbauprodukte gewonnen, die zu ähnlichen Schaumstoffen bzw. thermoplastischen oder wärmehärtbaren Massen weiterverarbeitet werden können.

Nach der JP-PS 06 909/76 ist es ferner möglich, Polyole aus Polyurethanabfällen durch Erhitzen mit Polyethylenglykol in Gegenwart von Zinnverbindungen zu gewinnen.

Aus der JP-PS 28 073/73 ist ein Weg bekannt, Polyurethanschaumstoffe mit Polyethern auf 255°-280°C zu erhitzen, was zu flüssigen und festen Produkten führt. Nur die flüssigen Produkte werden als Polyole wiederverwendet.

Die DE-OS 2 035 175 schlägt vor, die Polyurethanabfälle durch Lösen in Komponenten, wie Polyisocyanaten, Polyestern oder Polyethern zu verarbeiten, welche als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Polyurethane dienen. So erhaltene Lösungen werden danach zur Herstellung von Polyurethanen verwendet. Bei diesem Verfahren ist allerdings der thermische Abbau der Polyurethane dominierend, nicht die Alkoholyse; es hat wegen des niedrigen Anteils der Hydroxylgruppen und des Fehlens geeigneter Katalysatoren nur eine geringe technische Bedeutung. Außerdem werden beim Lösen der Polyurethane in Polyestern keine homogenen Systeme erhalten.

Alle diese Verfahren erstreben überwiegend die Wiederverwendung der Polyurethanabfälle zur Herstellung der gleichen Produkte, aus denen die Abfälle entstanden sind, was zwangsläufig zu Polyurethanen mit veränderten Eigenschaften führen muß. Außerdem wurden in einigen Fällen nicht homogene Produkte erhalten, z.B. beim Abbau der Polyurethane durch Erhitzen mit Polyestern, was die Wiederverwendbarkeit weiter begrenzt.

Als charakteristisch für die Alkoholyse ist die Tatsache zu werten, daß in allen Fällen, mit Ausnahme des Verfahrens nach der DE-OS 2 534 465, Produkte erhalten werden, in welchen die stickstoffhaltigen Bindungen weitgehend beibehalten bleiben.

Von diesem Stand der Technik ausgehend, liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufbereitung von Polyurethanen und deren Abfällen insbesondere aus Polyurethanschaumstoffen zu entwickeln, welches die oben erwähnten Nachteile nicht aufweist und mit dessen Hilfe in einfacher Weise Abbauprodukte gewonnen werden, die zu hochwertigen makromolekularen Produkten weiterverarbeitet werden können, welche für Anwendungen geeignet sind, bei denen die besonderen, strukturbedingten Eigenschaften derartiger Produkte optimal ausgenutzt werden können.

Als Anwendungsgebiete sind insbesondere die Verwendung der makromolekularen Produkte als Bindemittel für verschiedene Typen von Beschichtungen, als Klebstoffe, im Bautenkorrosionsschutz in Fußbodenbelägen u.a. anzuführen.

Dadurch wird nicht nur die Wiederverwertung von Polyurethanabfällen erweitert und erleichtert, was direkt eine Verminderung der Umweltverschmutzung bedeutet, sondern gleichzeitig wird auch die Gebrauchsdauer von vielen Erzeugnissen infolge eines besseren und billigeren Oberflächenschutzes verlängert, was zur weiteren Verringerung der Umweltverschmutzung beiträgt.

Die seit langem bekannte und ständig erweiterte Anwendung von Lacken auf Polyurethanbasis beruht einerseits auf der Verwendung von Polyisocyanaten, was zur Entwicklung von neuen Typen von reaktiven und schnelltrocknenden Lacksystemen führte und andererseits auf den ausgezeichneten Eigenschaften der Überzüge auf der Basis solcher Polyurethane, Haftfestigkeit, Elastizität, gute Haltbarkeit, Wasser- und Alkoholfestigkeit, Abriebfestigkeit u.a. haben den Einsatz der hochwertigen Polyurethan-

lacke auf fast allen Gebieten ermöglicht.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Aufbereitung von Polyurethanen, Polyurethanabfällen und Ausschussteilen aus Polyurethanen durch chemischen Abbau mittels Erwärmen dieser Materialien auf Temperaturen zwischen etwa 140° und 220°C in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren mit Polyolen und bzw. oder Esterkomponenten in einer ersten Stufe und nachfolgende Umwandlung der niedermolekularen Abbauprodukte in makromolekulare Produkte mit Hilfe von Polykondensationsreaktionen und bzw. oder Polymerisationsreaktionen und bzw. oder Polyadditionsreaktionen mit oder ohne Zugabe von weiteren Komponenten.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den genannten chemischen Abbau auf dem Weg einer Alkoholyse vornimmt und hierfür spezielle Typen von Alkoholysemitteln verwendet, nämlich

- a) Ester aus Di- bzw. Polyolen und trocknenden und nichttrocknenden, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren natürlicher oder synthetischer Herkunft, die mit aromatischen oder aliphatischen Polycarbonsäuren gesättigter oder ungesättigter Natur bzw. deren Derivaten modifiziert sein können, oder
- b) Ester, die aus trocknenden oder nichttrocknenden Ölen oder Fetten natürlicher Herkunft durch Umesterung mit Polyolen in der Wärme hergestellt worden sind und durch Umsetzung mit aromatischen, ungesättigten oder aliphatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden modifiziert sein können, oder
- c) oligomere oder hochmolekulare Ester aus Polyolen und aromatischen Polycarbonsäuren und bzw. oder ungesättigten aliphatischen Polycarbonsäuren, die auch in Form von bei der üblichen Polyesterherstellung anfallenden Abfallprodukten vorliegen können, die mit Polyolen bei erhöhter Temperatur partiell alkoholysiert worden sind.

Die trocknenden oder nicht trocknenden Öle, aus denen die Alkoholysemittel aufgebaut sind, bestehen vorzugsweise aus Sojaöl, Leinöl, Ricinusöl, Holzöl, Ricinenöl, Saffloröl, Tungöl oder Tallöl und die zum gleichen Zweck verwendeten Fettsäuren natürlicher Herkunft vorzugsweise aus Sojafettsäure oder Ricinenfettsäure.

Unter den Esterkomponenten, die als Alkoholysemittel für den Abbau der Polyurethane geeignet sind, kommen vorzugsweise oligomere Ester mit einer OH-Zahl > 40 in Frage, welche durch Polykondensation von Diolen, Triolen und Polyolen, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Neopentylglykol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit u.a. mit den genannten trocknenden und nichttrocknenden Fettsäuren und bzw. oder aromatischen, aliphatischen bzw. ungesättigten Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten, wie Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Terephthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Adipinsäure u.a. hergestellt worden sind.

Soweit als die erwähnten oligomeren und polymeren Ester als Abfallprodukte verwendet werden, wie sie bei der Herstellung von Polyestern anfallen, kommen insbesondere Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Maleinsäure u.a., die vorher mit Polyolen, wie sie oben aufgeführt sind, durch Erhitzen bei einer Temperatur von $180 - 260^{\circ}\text{C}$ alkoholysiert wurden, in Frage.

Als Alkoholysemittel eignen sich ferner Ester, welche aus Ölen und Fetten der oben genannten Art durch Erhitzen bei einer Temperatur von $180 - 260^{\circ}\text{C}$ mit Polyolen, wie sie oben angegeben sind, alkoholysiert wurden. Hierzu gehören auch solche oligomeren Ester mit der OH-Zahl > 40 , welche aus den obengenannten Estern durch Umsetzung mit aromatischen, ungesättigten oder aliphatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden des oben angeführten Typs modifiziert worden sind.

Schließlich kommen als Alkoholysemittel auch Ester in Frage, welche durch Erhitzen von Polyolen der oben genannten Art mit Estern aus Polycarbonsäuren und einfachen Alkoholen, insbesondere Terephthalsäuremono- und dimethylester, sowie analoge Ester der Phthal- und Isophthalsäure, bei Temperaturen von $180 - 260^{\circ}\text{C}$ erhalten worden sind.

Als Katalysatoren werden Verbindungen verwendet, die besonders wirksam die Alkoholysereaktion der Carbamat-, Harnstoff- und Estergruppen der Polyurethane beschleunigen und dadurch eine Senkung der Reaktionstemperatur und eine Verkürzung der Reaktionszeit in der ersten Stufe des Verfahrens ermöglichen. Die

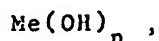
Auswahl des zweckentsprechenden Katalysatortyps ist auch von Bedeutung, um einen vollständigen Ablauf des Polyurethanabbaus sicherzustellen und so auch die Bildung von unlöslichen bzw. kolloidalen Bestandteilen im Alkoholyseprodukt zu unterdrücken.

Die Katalysatoren sind auch in der zweiten Stufe des vorliegenden Verfahrens von technischer Bedeutung, indem sie die Reaktionen von Carboxylgruppen mit Hydroxyl-, Carbamat-, Harnstoffgruppen und anderen reaktionsfähigen Gruppierungen beschleunigen.

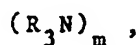
Im einzelnen bestehen die Katalysatoren, die beim chemischen Abbau der Polyurethane mitverwendet werden, aus Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R für einen organischen Rest steht, der über Kohlenstoffatome an das Metall gebunden ist, X einen anorganischen oder organischen Rest bedeutet, n und m Zahlen zwischen 0 und 4 darstellen und Me ein Metall mit einer Atomnummer zwischen 12 und 83 bedeutet, oder aus einem Metallhydroxid der Formel



in der Me ein Metall mit einer Atomnummer zwischen 3 und 56 und n eine Zahl zwischen 1 und 3 bedeuten, oder aus einem Amin der Formel



in der R für einen organischen Rest steht, oder aus Kombinationen dieser Verbindungen. Insbesondere sind als Katalysatoren anzuführen das Dibutylzinndilaurat, Tributylzinnaphthenat, Diphenylzinnschlorid, Zinn(II)-caprylat, Zinn(II)-2-äthylhexoat, Thalliumacetat, Thalliumcarbonat, Thalliumsalze von Mono- bzw. Polycarbonsäuren, Naphthenate und Octoate von Metallen, wie Blei, Mangan und Zink, Triphenylbleichlorid, Acetylacetonate von Metallen, wie Magnesium, Nickel, Eisen(III) und Zirkonium, Metallhydroxide, wie LiOH, NaOH u. dgl., Amine, wie Triäthylamin, Diazabicyclooctan, Dimethylbenzylamin und andere mehr.

Als sehr wirksam haben sich die Kombinationen von 2 oder mehr dieser Verbindungen erwiesen, wenn sie im Verhältnis 1:5 bis 5:1 eingesetzt wurden.

Die Abbaureaktion der Polyurethane wird zweckmäßig in einem Reaktor durchgeführt, in dem der Polyurethan-Schaumstoff in einer Neutralgasatmosphäre mit Hilfe eines Preßvorgangs in die flüssige Reaktionsmischung eingearbeitet wird.

In der ersten Stufe des Aufbereitungsverfahrens, der Alkoholyse, werden die Polyurethane zu niedrigmolekularen Spaltprodukten abgebaut, welche die wertvollen stickstoffhaltigen Gruppierungen der Urethane, insbesondere die Carbamat-, Harnstoff- und Estergruppen, enthalten, zugleich aber auch reaktive funktionelle Gruppen, vor allem Hydroxylgruppen, aufweisen, was letztlich den in der 2. Stufe erfolgenden Aufbau der Alkoholyseprodukte zu den erwähnten makromolekularen Produkten ermöglicht. Bei diesem Abbau werden - allgemein gesprochen - oligomere Polyole gewonnen, welche die Bausteine der trocknenden und nicht-trocknenden Fettsäuren und bzw. oder aromatischen und aliphatischen Polycarbonsäuren enthalten. Durch die Kombination der Ausgangsurethane mit anderen, zweckentsprechend gewählten reaktiven Komponenten können die Eigenschaften der daraus hergestellten Kunststoffe in dem gewünschten Ausmaß gesteuert werden, und zwar derart, daß nicht nur eine Löslichkeit der Kunststoffe in Lösungsmitteln, wie z.B. Xylol, sondern auch eine Dispergierbarkeit und Verdünnbarkeit durch Wasser sowie eine Verträglichkeit mit anderen Harzen erreicht wird.

Der in der zweiten Stufe des vorliegenden Aufbereitungsverfahrens erfolgenden Weiterverarbeitung der stickstoffhaltigen oligomeren Polyole, die als Alkoholyseprodukte entstanden sind, zu den makromolekularen Produkten vom Typ der Kunstharze liegen im Prinzip entweder die Reaktionen der noch vorhandenen funktionellen Gruppen, vor allem der Hydroxyl-, Carbonsäureester-, und Carboxylgruppen sowie der stickstoffhaltigen Gruppen miteinander bei verlängertem Erhitzen auf Temperaturen von etwa 160 bis 200°C oder Nachfolgereaktionen der genannten, vorhandenen funktionellen Gruppen mit zusätzlich zugegebenen Stoffen, die mindestens bifunktionell sind, zugrunde.

Im einzelnen werden die genannten Alkoholyseprodukte im Rahmen der in Stufe 2 vorgesehenen Überführung in hochmolekulare Kunstharze, soweit sie eine Säurezahl von über 20 und eine Hydroxylzahl von über 50 aufweisen, bei etwa 170 bis 200°C solange weiter erhitzt, bis unter Umsetzung der noch vorhandenen funktionellen

Gruppen, vornehmlich der Hydroxyl- und Carboxylgruppen, miteinander ein Produkt mit der gewünschten Viskosität und einer Säurezahl von unter 10 entstanden ist.

Die Alkoholyseprodukte können auch nach Zusatz von Polycarbonsäuren oder deren Derivaten, vorzugsweise von Isophthalsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Addukten von Maleinsäure und ungesättigten Fettsäuren oder Kolophonium, Terephthalsäure und bzw. oder ungesättigten bzw. gesättigten Fettsäuren solange auf etwa 170 bis 200°C erhitzt werden, bis ein Produkt mit der gewünschten Säurezahl und Viskosität entstanden ist, wobei das Erhitzen nach Zusatz von Phthalsäure oder dessen Anhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tri- und Pyromellithsäureanhydrid und anderen Polycarbonsäureanhydriden auch erfolgen kann, wenn die Alkoholyseprodukte vorher mit einer geeigneten Menge der ungesättigten bzw. gesättigten Fettsäuren bis zu einer Säurezahl von unter 10 umgesetzt worden sind.

Die Alkoholyseprodukte können ferner mit den Methyl- bzw. Äthylestern der oben genannten Polycarbonsäuren, gegebenenfalls zusammen mit dem Methyl- bzw. Äthylester der Fettsäuren, so lange auf etwa 140 bis 200°C erhitzt werden, bis ein Produkt der gewünschten Viskosität und Säurezahl entstanden ist.

Weiter können die Alkoholyseprodukte mit oder ohne Zugabe der Polycarbonsäuren und bzw. oder der ungesättigten bzw. gesättigten Fettsäuren so lange auf 170 bis 200°C erhitzt werden, bis ein Kunstharz der erwünschten Viskosität und mit einer Säurezahl von über 20, das nach Lösung in Butylglykol, Äthylglykol oder in ähnlichen Lösungsmitteln und Neutralisation mit Triäthylamin, Diäthanolamin oder einem anderen Amin wasserverdünbar ist, entstanden ist.

Die Alkoholyseprodukte können auch mit Epoxidverbindungen, wie Bisphenol A - Diglycidyläther und niedrigmolekularen Epoxidharzen, und gegebenenfalls Polycarbonsäuren so lange auf etwa 140 bis 200°C erhitzt werden, bis ein Produkt mit der gewünschten Säurezahl und einer Schmelztemperatur von über 70°C entstanden ist.

Die nach den vorangehend beschriebenen Arbeitsweisen (ausgenommen die Umsetzung mit Epoxidverbindungen) entstandenen Kunststoffprodukte mit niedriger Viskosität, die Reste der ungesättigten Fettsäuren und bzw. ungesättigten Polycarbonsäuren enthalten, können nach Zusatz von monomeren Verbindungen, wie Styrol

und bzw. oder Vinyltoluol, Acrylsäure und deren Ester, Acrylamid, Methacrylsäure und deren Ester, Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat oder deren Lösungen, gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel, in Gegenwart von Polymerisationskatalysatoren so lange auf 100 bis 150°C erhitzt werden, bis ein Produkt der gewünschten Viskosität entstanden ist.

Schließlich können Alkoholyseprodukte nach dem Zusatz von monomeren Verbindungen, wie Styrol und bzw. oder Vinyltoluol, Acrylsäure und deren Ester, Methacrylsäure und deren Ester, Acrylsäureamid, Maleinsäureanhydrid, Allylalkohol, Vinylacetat oder ihrer Lösungen, Polyisocyanaten, wie Isophorondiisocyanat, Toluylidiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat u. dgl., sowie aus solchen Polyisocyanaten und Polyolen hergestellten Prepolymeren, in Anwesenheit von geeigneten Polymerisationskatalysatoren, Emulgatoren, Stabilisatoren und Porenregulatoren unter Zugabe von entsprechenden Mengen Wasser oder niedrig siedender neutraler Stoffe in zelluläre Kunststoffe umgewandelt werden.

Die Erfindung umfaßt auch die Verwendung der nach dem vorliegend erläuterten zweistufigen Aufbereitungsverfahren erhaltenen makromolekularen Produkte. Sie finden ganz allgemein technische Anwendung zur Herstellung von (a) lufttrocknenden Lacken oder Einbrennlacken nach Einarbeitung von geeigneten Trocknern oder von vernetzenden Polyisocyanaten, verkappten Polyisocyanaten, Melaminharzen oder Epoxidharzen und anderen Vernetzungsmitteln, oder (b) Klebstoffen oder (c) Beschichtungsmassen in Kombination mit Teer, Bitumen, Asphalt oder ähnlichen Komponenten, oder (d) Fußbodenbeschichtungen, Teppichbodenbeschichtungen oder Bauelementenbeschichtungen oder (e) von Schaumstoffen mit guten mechanischen und thermischen Eigenschaften.

Als Ausgangsmaterialien für das vorliegende Aufbereitungsverfahren kommen Abfälle von allen Typen von Polyurethanen in Frage, d.h. sowohl Schaumstoffe als auch Elastomere. Es ist jedoch empfehlenswert, für einen bestimmten Anwendungszweck nur einen bestimmten Typ des Abfallprodukts zu verwenden. So sind beispielsweise für Beschichtungen, die der Aussenatmosphäre ausgesetzt werden, am besten die Polyurethanschaumstoffe und Elastomeren auf Polyester - Basis geeignet, während für die Verwendung der gewonnenen makromolekularen Stoffe in Form von Teerkombinationen

zu Beschichtungen, auch Bodenbeschichtungen, oder für den Bautenschutz und zur Klebmittelherstellung auch Schaumstoffe auf Polyetherbasis geeignet sind.

Die in der 2. Stufe vorgesehene Aufbaureaktion zur Gewinnung der Kunstharze wird so gesteuert, daß die erwünschten Eigenschaften, d.h. die gewünschte Säurezahl, Hydroxylzahl und Viskosität, erreicht werden. Das Endprodukt wird entweder als solches oder in Form einer Lösung weiterverarbeitet. Bei der Alkoholyse der Polyurethane wie auch bei den Aufbaureaktionen ist das Arbeiten in einer Neutralgasatmosphäre notwendig, um eine Oxidation der Spaltprodukte zu vermeiden, weil diese zu dunklen Färbungen führen kann. Diesbezüglich wirkt sich auch die Zugabe von als Antioxidantien bekannten Stoffen zur Reaktionsmischung oxidationshemmend aus.

Die Vernetzung der Kunstharze, welche die Bildung von harten Filmen bei der Beschichtung ermöglicht, ist von dem Aufbau des Kunstharzes abhängig und wird dementsprechend auf verschiedene Weise erzielt.

Sie wird bei lufttrocknenden Systemen entweder durch oxidative Vernetzung nach Zugabe von Trocknern, oder unter Verwendung von geeigneten Polyisocyanaten, als Zweikomponentensysteme herbeigeführt.

Bei Anwendung erhöhter Temperaturen (Einbrennlacke) ist die Härtung

- a) mit Melaminharzen, bzw. Harnstoffharzen,
- b) mit "verkappten" Isocyanaten oder
- c) in Kombination mit Epoxidharzen

möglich.

Die mit Olefinen modifizierten Harze können auch durch physikalisches Trocknen in Kombination mit oxidativer Trocknung zu harten Filmen führen.

Bei Anwendung der Kunstharze als Kleber, zelluläre Beschichtungen, Teerkombinationen u.a. können bei derartigen Produkten übliche Hilfsstoffe und Komponenten eingesetzt werden.

Die Herstellung von Beschichtungsmitteln wie auch von Kunstharzen und Kunststoffen für andere Anwendungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren führt zu Endprodukten, welche außerordentlich gute Eigenschaften im Hinblick auf die chemische Beanspruchung,

wie auch im Hinblick auf chemische Beständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Haftung Elastizität und Abriebfestigkeit haben. Auch lassen sich die Eigenschaften gut an das Anwendungsgebiet anpassen und im voraus steuern, d.h., daß es möglich ist, eine den gewünschten Effekt bewirkende Zusammensetzung zu erreichen.

Darüber hinaus ist das Herstellungsverfahren im Vergleich zum Stand der Technik wenig aufwendig und einfach. Somit ist insbesondere im Hinblick auf den beträchtlichen Anteil von Polyurethanabfällen eine billige Herstellung der qualitativ hochwertigen stickstoffhaltigen Endprodukte möglich.

Je nach den an ein Endprodukt gestellten Anforderungen kann es z.B. vorteilhaft sein, sowohl zur Alkoholyse als auch nach der Alkoholyse der Polyurethane die Bausteine der trocknenden Fettsäuren hinzuzusetzen, was den Harzmassen einerseits die Fähigkeit der oxidativen Vernetzung in der Beschichtung verleiht, andererseits die Löslichkeit in Lösungsmitteln, wie Xylol oder sogar Benzin, ermöglicht. Auch wird die Verträglichkeit mit Produkten wie Teer, bzw. Gummi günstig beeinflusst.

Die Anwesenheit der ungesättigten Ketten ermöglicht außerdem - wie oben dargelegt - die Kombination mit polymerisationsfähigen Komponenten, wie Acrylaten, Styrol u.a.

Das Verfahren, das unter Verwendung von oligomeren Estern auf der Basis von Phthalsäure, bzw. Maleinsäure zur Alkoholyse von Polyurethanen durchgeführt wird, ermöglicht den Einbau dieser Bausteine in die Makromoleküle der hergestellten Produkte ohne die unerwünschte Nebenreaktion des entsprechenden Anhydrids unter Bildung der Imidderivate. Das an sich bekannte Verhalten des Phthalsäureanhydrids gegenüber Carbamaten, (Bildung der N-substituierten Phthalimide) könnte im Fall der Polyurethane zur Bildung von in üblichen Lösungsmitteln schwerlöslichen Produkten führen, was auch die Herstellung der Harze beeinträchtigen könnte.

Ein weiterer, wichtiger Vorteil des Verfahrens unter Verwendung von oligomeren Estern mit verhältnismäßig niedriger Säurezahl ist die Reduzierung der Hydrolyse der stickstoffhaltigen Gruppen unter Bildung eines freien Amins durch das bei der Veresterung entstehende Wasser auf ein Minimum, was sich sehr positiv bezüglich der Vermeidung einer Verfärbung der Produkte auswirkt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es weiter möglich, auf einfache Weise die Strukturelemente der Terephthalsäure in die hergestellten Kunstharze einzubauen, was die Eigenschaften derartiger Systeme sehr positiv beeinflusst. Dies kann entweder durch die Verwendung der oligomeren Ester der Terephthalsäure, oder durch gleichzeitige Alkoholyse des Polyurethans und des Terephthalsäurepolyesters mit Polyolen erreicht werden, bzw. durch Alkoholyse des Polyurethans in Gegenwart des Terephthalsäuredimethylesters. Gleichzeitig bedeutet dieses Verfahren die Möglichkeit, Polyurethanabfälle und Polyesterabfälle in einem Vorgang verarbeiten zu können.

Nach dem Verfahren der Mischalkoholyse der Polyurethane und Polyester, bzw. der Alkoholyse von Polyurethanen mit oligomeren Estern ist auch die Möglichkeit gegeben, die ungesättigten Polyester, z.B. Maleinsäurepolyester, mit Polyurethanen verarbeiten zu können.

Als Esterkomponenten für die Verarbeitung von Polyurethanen kann man nicht nur einen einzigen Typ des Polyesters, sondern auch gleichzeitig mehrere Typen von Estern verwenden, was die Möglichkeiten der Steuerung der Eigenschaften des Endproduktes zusätzlich erweitert. Im übrigen trägt auch die Möglichkeit der Modifizierung der Polyurethan-Polyesterharze mit Styrol, Acrylsäure und seinen Derivaten und Methacrylsäurederivaten zur Verbreiterung der Palette der Eigenschaften von fertigen Produkten bei.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachfolgend anhand einiger Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

Der in den Beispielen 1 - 4 verwendete Polyurethanschaumstoff ist ein auf der Basis eines Polyesters aus Adipinsäure und Di-äthylenglykol und Toluylendiisocyanat (Gehalt an dem 2,4-Isomeren ca. 80%) aufgebautes Polyurethan mit folgenden Eigenschaften:

Rohdichte: 35 kg/m³.

Zugfestigkeit: 1,8 kp/cm²

Dehnung beim Bruch: 280%.

Zur Aufbereitung des Polyurethans wurde ein oligomerer Polyester eingesetzt, der wie folgt vorbereitet wurde:

700	Gewichtsteile	Sojaöl.
150	"	Trimethylpropan,
182	"	Pentaerythrit,
3	"	LiOH

wurden zuerst wie üblich bei ca. 250°C erhitzt, um die Polyole in Monoester bzw. Diester umzuwandeln.

Zu dieser Mischung wurden danach 670 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid zugegeben und bei einer Temperatur von 160 - 180°C wurde so lange erhitzt, bis die Säurezahl des oligomeren Polyesters unter den Wert 100 gesunken war.

Die Aufbereitung des Polyurethanschaumstoffes gemäß der Erfindung wurde in einem zylinderförmigen 1 Liter-Rührreaktor aus Glas durchgeführt, der mit einem Thermometer, mit einer verschließbaren Öffnung für die Zugabe des Feststoffes, mit einem Zuleitungsröhr für Schutzgas, mit einem Destillieraufsatz und mit einer Einrichtung versehen war, welche einen Preßvorgang nach der Zugabe des Schaumstoffes im Reaktor ermöglichte.

Zu 425 Gewichtsteilen des oligomeren Polyesters, der im Reaktor auf 170°C erwärmt wurde, war 1 Gewichtsteil Dibutylzinndilaurat als Katalysator zugefügt worden.

Danach wurden unter Rühren 170 Gewichtsteile des zerkleinerten Polyurethanschaumstoffes portionsweise innerhalb von ca. 2 Stunden zugegeben.

Die Mischung wurde danach so lange bei 170 - 190°C erhitzt, bis die Säurezahl der homogenen Lösung unter den Wert 10 gesunken war und die DIN - Viskosität einer 40%-igen Lösung in Xylol et-

wa 80 - 90 Sekunden erreicht hatte, gemessen bei 20°C und 4 mm Düsendurchmesser.

Das auf diese Weise hergestellte Produkt, das ca. 28% Abfall des Polyurethanschaumstoffes enthält, wurde in Xylol gelöst und zusammen mit einem Melaminharz in einem Verhältnis 3 : 1 bis 4 : 1 auf eine Metalloberfläche aufgebracht.

Die Beschichtung wurde etwa 30 Minuten bei einer Temperatur von 120 - 150°C eingebrannt.

Es konnte eine sehr gute Haftung und Elastizität der Beschichtung, hohe Härte und gute chemische Beständigkeit festgestellt werden.

Das hergestellte Harz eignet sich auch bei Verwendung eines geeigneten Polyisocyanats als Vernetzungsmittel zur Herstellung eines lufttrocknenden Zweikomponentenlackes.

Es konnte auch hier eine sehr gute Haftung, hohe Elastizität, Härte und chemische Beständigkeit festgestellt werden.

Beispiel 2

Zu einer Mischung von 200 Gewichtsteilen Ricinenöl, 65 Gewichtsteilen Trimethylolpropan, 24 Gewichtsteilen Pentaerythrit und 1 Gewichtsteil Thalliumacetat, welche im Rührreaktor wie im Beispiel 1 auf 170°C erwärmt worden war, wurden portionsweise 200 Gewichtsteile des zerkleinerten Polyurethanschaumstoffes, der ähnlich wie im Beispiel 1 auf der Basis eines Polyesters aufgebaut ist und gleiche Eigenschaften aufweist, zugegeben und danach wurde das Ganze ca. 6 Stunden bei 170 - 200°C erhitzt.

Ferner wurden 200 Gewichtsteile Isophthalsäure hinzugegeben, und die Mischung wurde danach so lange bei etwa 170 - 200°C weiter erwärmt, bis die Säurezahl unter den Wert 10 gesunken war, und die DIN-Viskosität einer 40%-igen Lösung in Xylol etwa 50 - 70 Sekunden erreicht hatte, gemessen bei 20°C und 4 mm Düsendurchmesser.

Das hergestellte Produkt ist gut löslich in Xylol, in Alkoholen wie Butylglykol, Butanol u.a. und in Estern wie Äthylacetat, Butylacetat, u.a.

Die Lösung des Harzes zusammen mit einem Melaminharz in einem Verhältnis 3:1 auf eine Metalloberfläche aufgetragen und etwa 30 Minuten bei einer Temperatur von 120 - 150°C eingebrannt, ergibt eine Beschichtung mit sehr guter Haftung und Elastizität. Es konnte auch eine gute chemische Beständigkeit, hohe Härte

und erhöhte Vergilbungsbeständigkeit festgestellt worden.

Das Harz eignet sich auch in Kombination mit einem geeigneten Polyisocyanat zur Herstellung eines lufttrocknenden Zweikomponenten-Lackes mit sehr guter Haftung, Elastizität, Härte und chemischer Beständigkeit.

Beispiel 3

200 Gewichtsteile eines Polyäthylenterephthalats mit einer Schmelztemperatur von etwa 260°C , 70 Gewichtsteile Trimethylolpropan, 20 Gewichtsteile Neopentylglykol und 15 Gewichtsteile Pentaerythrit werden bei einer Temperatur von etwa $240 - 260^{\circ}\text{C}$ in einem Rührreaktor so lange erhitzt, bis sich eine klare Schmelze ergibt, die auch in kaltem Zustand klar bleibt.

Zu der auf ca. 170°C abgekühlten Reaktionsmischung wurden dann 160 Gewichtsteile Ricinenfettsäure zugegeben und die Erwärmung wurde bei einer Temperatur von $170 - 200^{\circ}\text{C}$ danach so lange fortgesetzt, bis die Säurezahl unter den Wert 4 gesunken war.

Zu dem auf etwa 170°C abgekühlten oligomeren Polyester wurden danach 1 Gewichtsteil Dibutylzinndilaurat und 180 Gewichtsteile des zerkleinerten Polyurethanschaumstoffes, der ähnlich wie im Beispiel 1 auf der Basis eines Polyesters aufgebaut ist und gleiche Eigenschaften aufweist, zugegeben und dann wurde noch ca. 6 Stunden bei $170 - 200^{\circ}\text{C}$ erhitzt.

Zu der auf ca. 160°C abgekühlten homogenen Mischung wurden dann 70 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid zugefügt und zuerst bei der Temperatur 160°C weiter erwärmt. Danach war die Erwärmung so lange bei $170 - 200^{\circ}\text{C}$ fortgesetzt worden, bis die Säurezahl unter den Wert 10 gesunken war und die DIN - Viskosität einer 40%-igen Lösung in Xylol etwa 50 - 70 Sekunden erreicht hatte, gemessen bei 20°C und 4 mm Düsendurchmesser.

Das hergestellte Produkt ist gut löslich in Lösungsmitteln wie Xylol, Alkoholen, Estern u.a.

Die Lösung des Harzes zusammen mit einem Melaminharz bzw. mit einem Benzoguanaminharz in einem Verhältnis 3 : 1 bis 4 : 1 auf eine Metalloberfläche aufgetragen und etwa 30 Minuten bei einer Temperatur von $120 - 180^{\circ}\text{C}$ eingebrannt, ergibt eine Beschichtung mit sehr guter Haftung und Elastizität, sehr hoher Härte, hohem Glanz, erhöhter Vergilbungsbeständigkeit und chemischer Beständigkeit.

Das Harz eignet sich auch in Kombination mit einem Polyisocyanat zur Herstellung eines lufttrocknenden Zweikomponenten-Lackes. Auch diese Beschichtungen zeigen sehr gute Haftung, Elastizität, Härte und Chemikalienbeständigkeit.

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß man anstelle des Polyäthylenterephthalats ein oligomeres Abfallprodukt einsetzte, das bei der Herstellung von Polyäthylenterephthalat abgetrennt wurde. Die Eigenschaften des Harzes entsprechen denen des Harzes gemäß Beispiel 3.

Beispiel 5

Der im Beispiel 5 und 6 verwendete Polyurethanschaumstoff ist ein auf der Basis eines Polypropylenpolyols mit einem Molekulargewicht von ca. 2000 und einer OH-Zahl von 56 und Toluylendiisocyanat (Gehalt an dem 2,4 - Isomeren ca. 80%) aufgebautes Polyurethan mit folgenden Eigenschaften:

Rohdichte: 35 kg/m³,
Zugfestigkeit: 1,3 kp/cm²,
Dehnung beim Bruch: 250%.

Zu einer Mischung von:

200	Gewichtsteilen	Sojaöl,
70	"	Glycerin,
20	"	Pentaerythrit,
1	"	Thalliumacetat,

die im Rührreaktor wie im Beispiel 1 auf ca. 170°C erwärmt worden war, wurden portionsweise 220 Gewichtsteile des zerkleinerten Polyurethanschaumstoffes der oben angegebenen Zusammensetzung zugegeben. Die Mischung wurde danach ca. 6 Stunden bei einer Temperatur von 170 - 200°C erhitzt.

Ferner waren 150 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid zugegeben worden.

Die Mischung wurde dann so lange bei der Temperatur 160 - 200°C erhitzt, bis die Säurezahl unter den Wert 10 gesunken war und die DIN-Viskosität einer 50%-igen Lösung in Xylol etwa 60 Sekunden erreicht hatte, gemessen bei 20°C und 4 mm Düsendurchmesser.

Das so hergestellte Harz ergab in Kombination mit geeignetem

Teer, bzw. Bitumen und Polyisocyanat eine Beschichtung auf einer Metalloberfläche bzw. auf einem Ziegelstein mit sehr guter Haftung, guter Härte und Elastizität.

Beispiel 6

92	Gewichtsteile	Glycerin,
90	"	1,4 - Butandiol,
250	"	Adipinsäure

wurden in einem Rührreaktor wie im Beispiel 1 bei einer Temperatur von etwa 170 - 190°C erhitzt, bis die Säurezahl des Produktes unter den Wert 150 gesunken war.

Zu diesem oligomeren Polyester wurden portionsweise 200 Gewichtsteile des zerkleinerten Polyurethanschaumstoffes, der ähnlich wie im Beispiel 5 auf der Basis eines Polyäthers aufgebaut war und ähnliche Eigenschaften aufwies, sowie 1 Gewichtsteil Dibutylzinn-dilaurat zugegeben.

Die Reaktionsmischung wurde danach so lange bei einer Temperatur von etwa 170 - 200°C erhitzt, bis die Säurezahl unter den Wert 10 gesunken war und die DIN-Viskosität einer 60%-igen Lösung in Butylacetat etwa 60 - 80 Sekunden erreicht hatte.

Das so hergestellte Produkt eignet sich als Polykomponente in Kombination mit einem geeigneten Polyisocyanat zur Verklebung von Kunststoffen, Metallen, Holzspänen und anderen Gegenständen, oder unter Verwendung von üblichen Hilfsmitteln zur Teppichbodenbeschichtung und Fußbodenbeschichtung.